

# ***Katalytische Wasserdampfreformierung der Modellteerkomponente Naphthalin an Rhodium und Nickel***

Dr. Ralph-Uwe Dietrich, Holger Fischer, Sandra Adelung,  
Michael Speidel

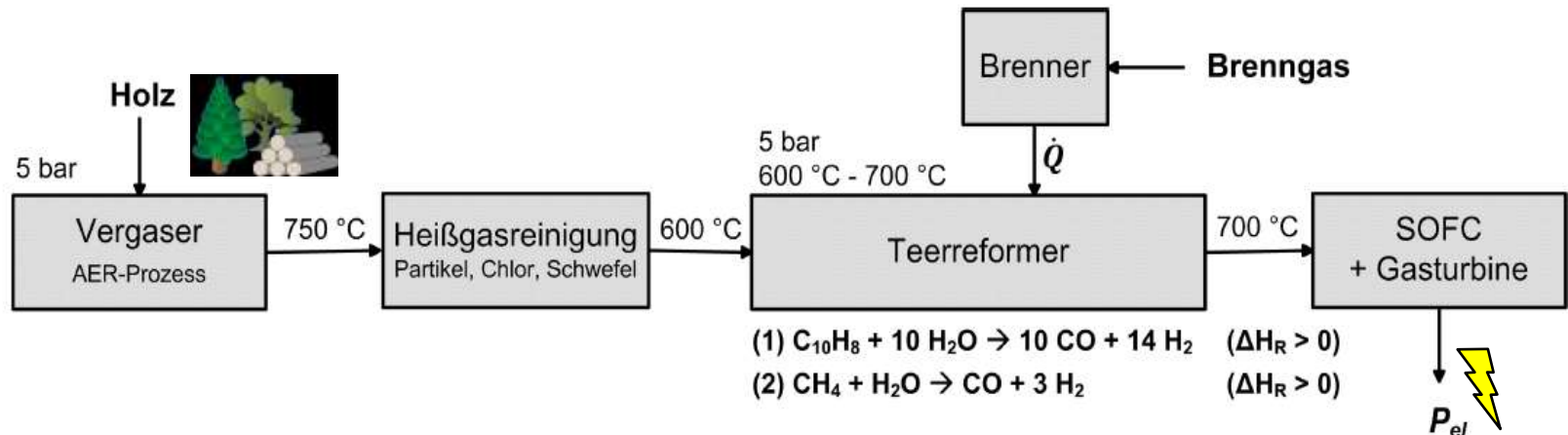
Güpping, 10. 3. 2017

Wissen für Morgen

# Motivation

- Effizienzsteigerung in der Kraft-Wärme-Kopplung: Hybridkraftwerk
- Biogene Brennstoffe zur Stromerzeugung
- Holz nicht in Konkurrenz zu Nahrungsmitteln
- Holzvergasung (Störkomponenten!) + SOFC + Gasturbine

Störkomponente in $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$	Holzvergasungs-gas	SOFC
Partikel	1.000-100.000	1
Halogenide (HCl, HF)	0-300	0,01-10
Schwefel ( $\text{H}_2\text{S}$ , COS)	5-225	0,1-10
Alkalimetall	0,5-5	0,1-3
Teer	500-10.000	1



# Teerreformierung

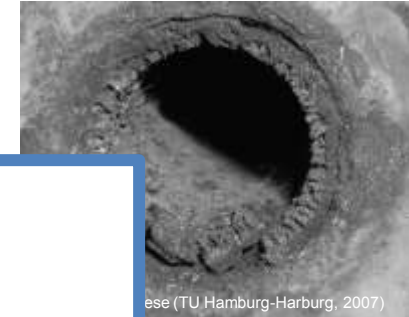
- Kondensation von Teer:  
Blockade in Gaswegen und beweglichen Komponenten
- Teerwäsche  
→ hohe Energie
- Hochtemperatur  
→ parasitäre  
→ damit hoher

Ziel: Teerreformierung  
Temperaturbereich

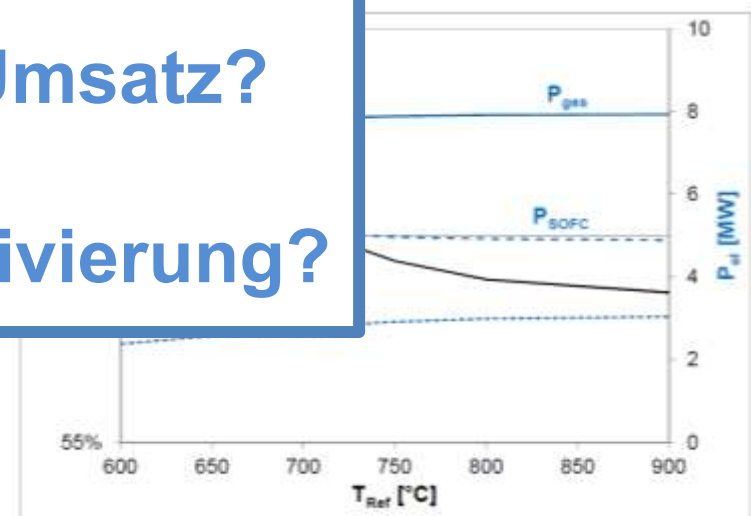
- Verschiebung von Methanreformierung
- Verbesserung des Systemwirkungsgrades (Biomasse zu Strom)

**Heißgasreinigung:**  
**Ausreichender Umsatz?**  
**Katalysatordeaktivierung?**

## Teerproblem!



Quelle (TU Hamburg-Harburg, 2007)

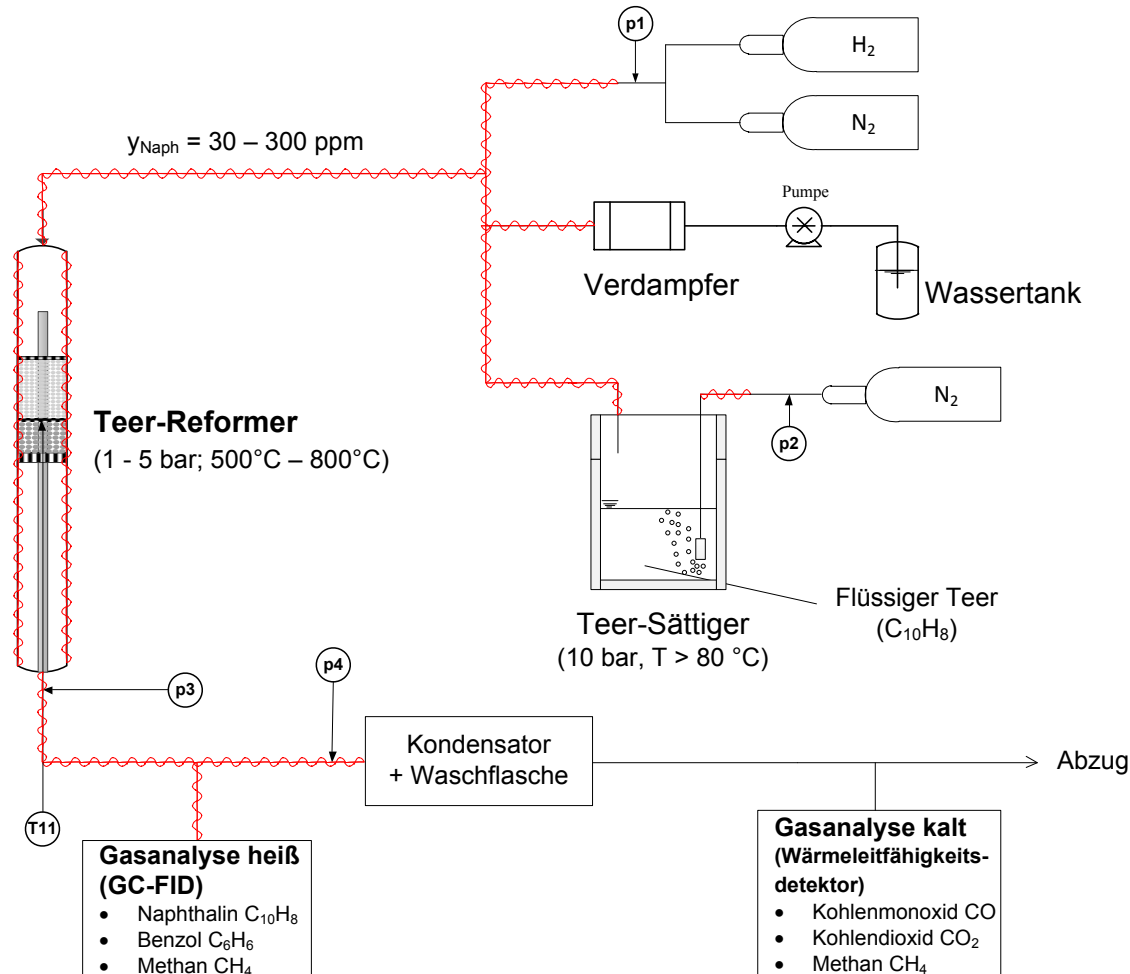


$$\eta_{el} = 58,6 \% (900^{\circ} \text{C})$$

$$\eta_{el} = 62,9 \% (600^{\circ} \text{C})$$

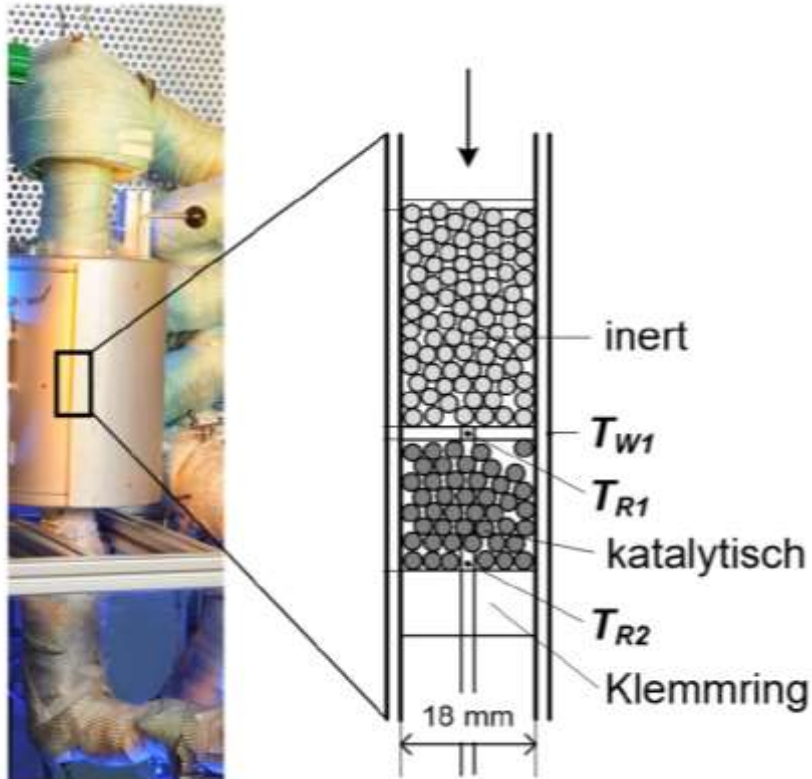


# Teststand zur katalytischen Teerreformierung (KaTeRa)





# Teststand zur katalytischen Teerreformierung (KaTeRa)



- Katalysatoren:
  - Pellets (Johnson Matthey)
  - Washcoat:  $\text{Al}_2\text{O}_3$
  - Aktive Komponente: Ni bzw. Rh



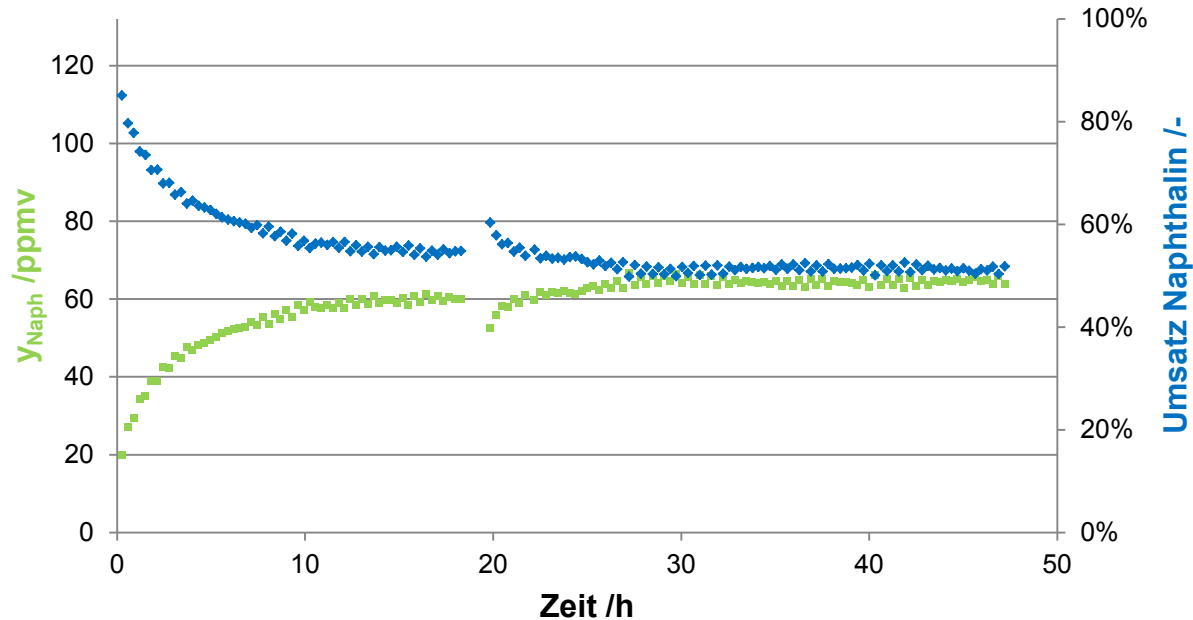
- Naphthalin als Modellteer  

$$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{CO} + 14 \text{H}_2$$



# Nickelkatalysator- Transienter Umsatz

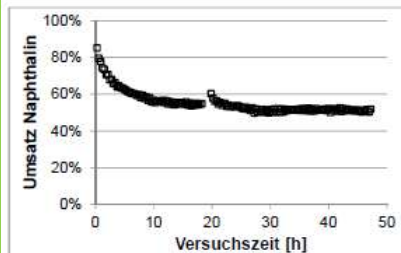
655 °C – 5 bar - Einsatzkonzentration: 132 ppmv Naph



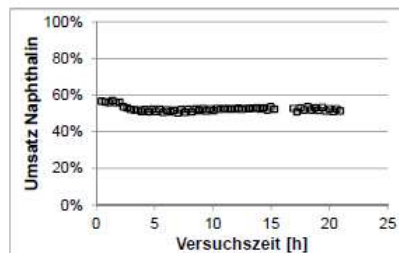
- Katalysator deaktiviert mit fortschreitender Zeit
- Stationärer Umsatz: ca. 50 %



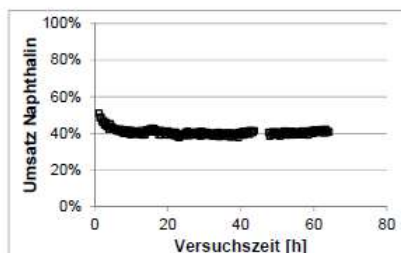
# Nickelkatalysator- Transienter Umsatz



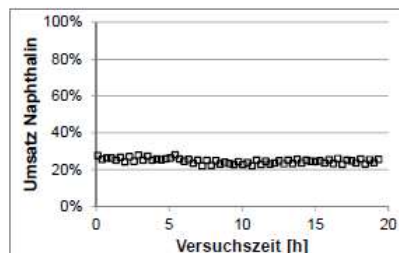
(a) 655 °C



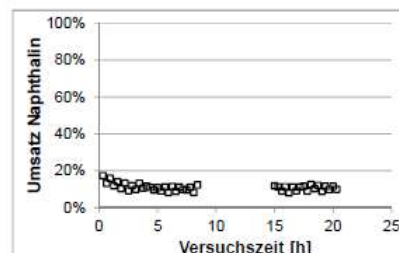
(b) 655 °C



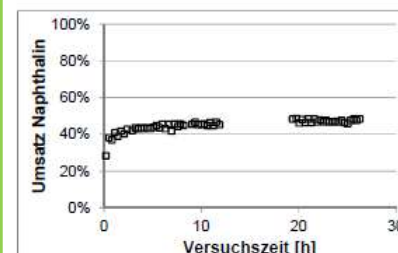
(c) 640 °C



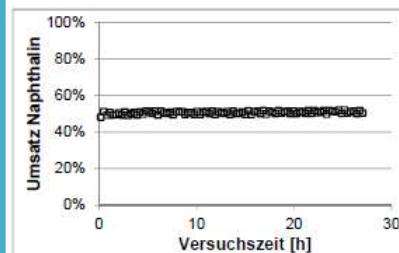
(d) 620 °C



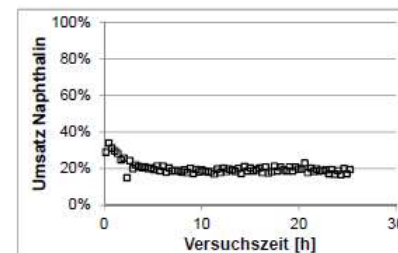
(e) 600 °C



(f) 655 °C



(g) 655 °C



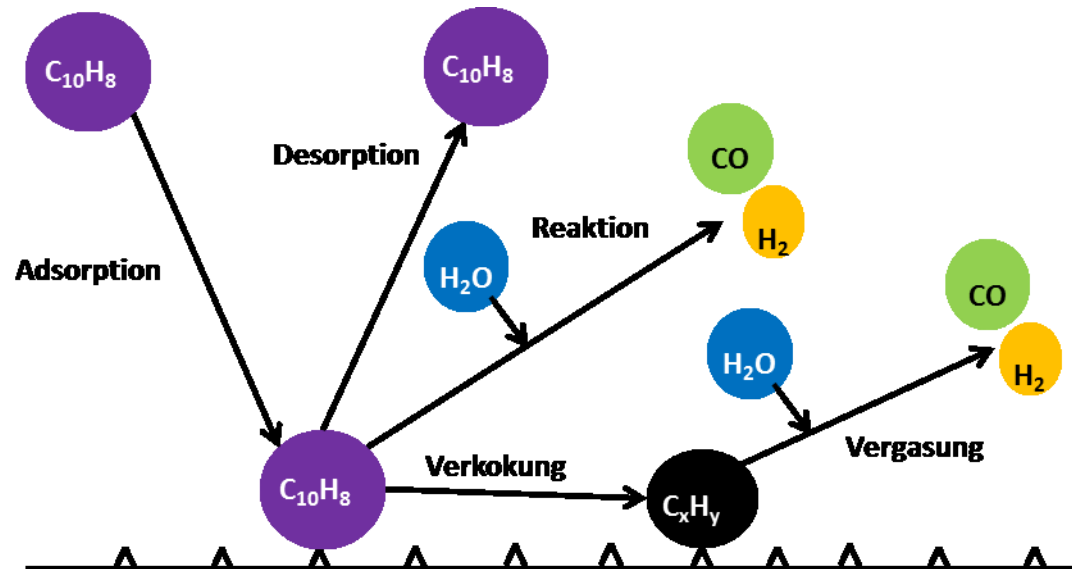
(h) 610 °C

- „Gedächtnis des Katalysators“: Je nach vorangegangenem Desaktivierungsgrad steigender oder sinkender Umsatz

- Reproduzierbarer, stationärer Umsatz nach Einlaufzeit



# Nickelkatalysator- Kinetikansatz



Hyperbolischer Reaktionsgeschwindigkeitsansatz:

$$r_{\text{Naph}} = \frac{k'_{\text{Naph}} \cdot K_{\text{ads}} \cdot p_{\text{Naph}}}{1 + \underbrace{K_{\text{ads}} \cdot (1 + K_{\text{Koks}})}_{K'_{\text{Naph}}} \cdot p_{\text{Naph}}}$$

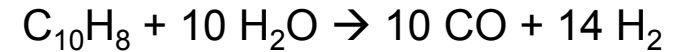
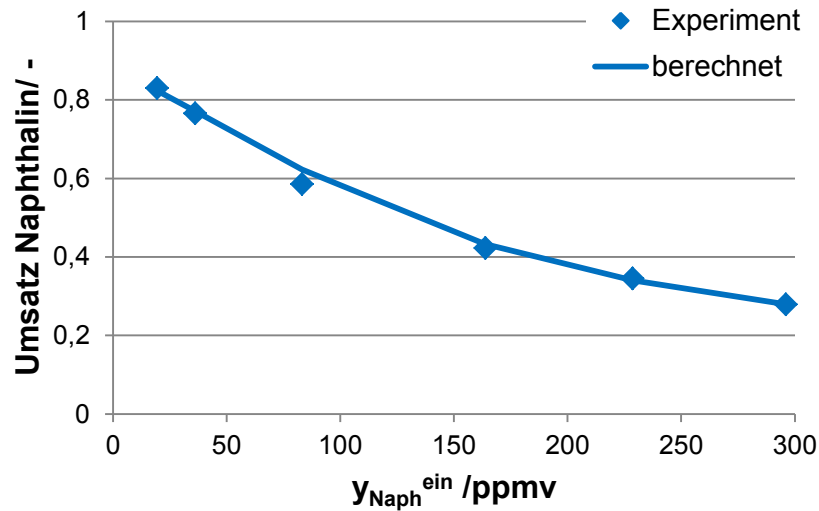




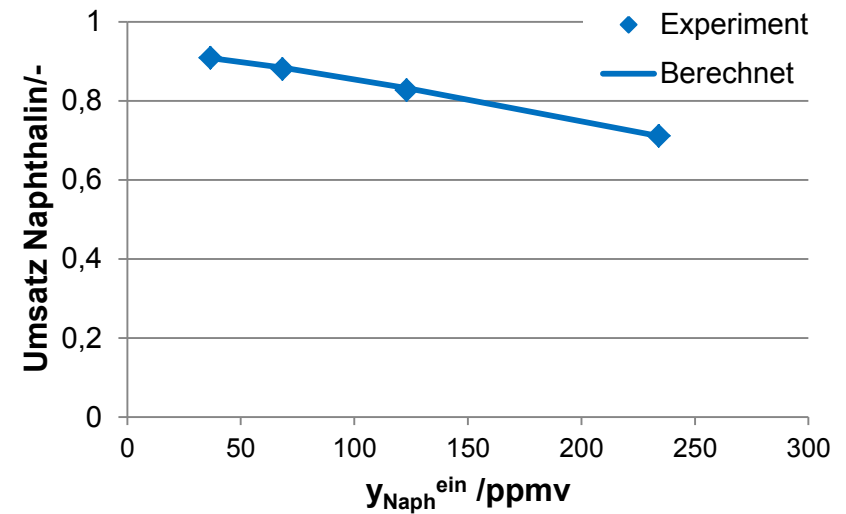
# Nickelkatalysator- Parameteranpassung

$$r_{\text{Naph}} = k'_{\text{Naph}} \cdot \frac{p_{\text{Naph}}}{1 + K'_{\text{Naph}} \cdot p_{\text{Naph}}}$$

650 °C – 5 bar



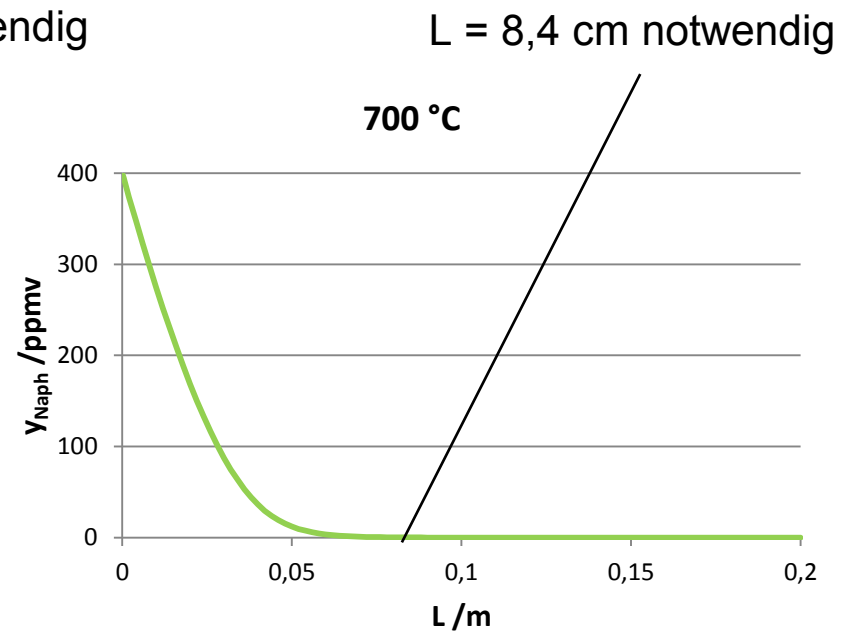
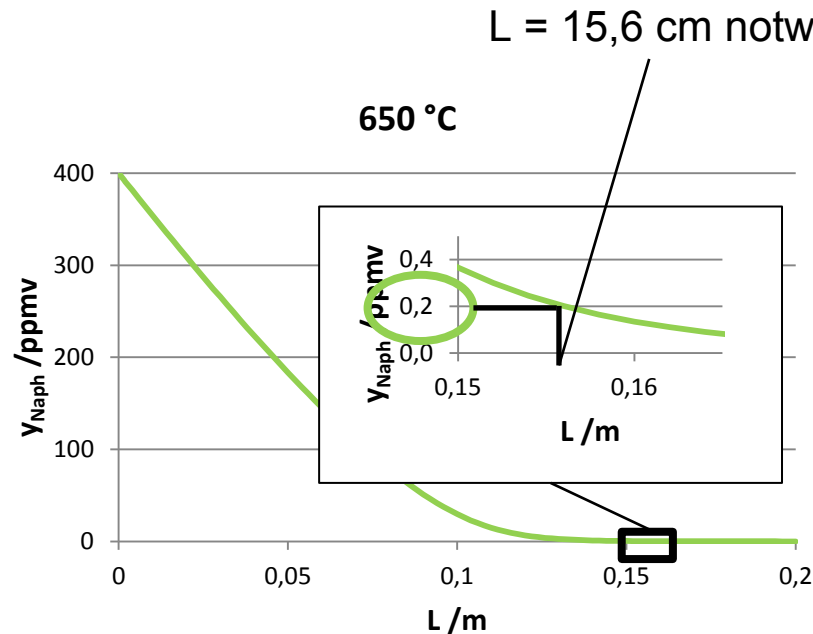
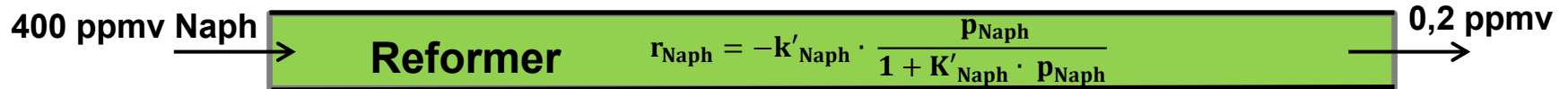
700 °C - 5 bar



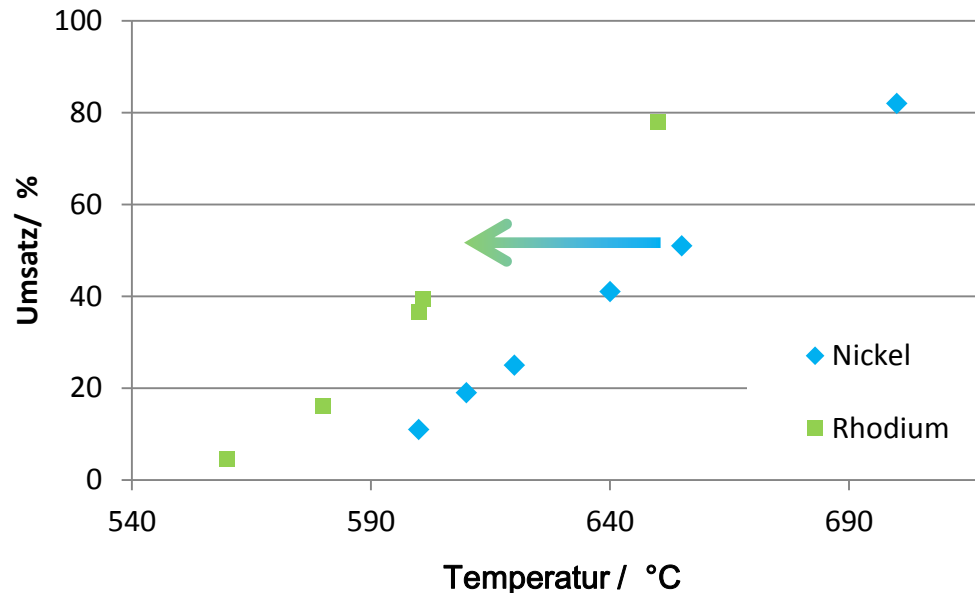
Temperatur	$k'_{\text{Naph}} [\text{mol/kg}_{\text{Kat}} \text{ s Pa}]$	$K'_{\text{Naph}} [1/\text{Pa}]$
650 °C	$9,4 \cdot 10^{-6}$	0,0420
700 °C	$12,0 \cdot 10^{-6}$	0,0165



# Nickelkatalysator- Reformiermodell



# Vergleich Nickel/Rhodium- Umsatz



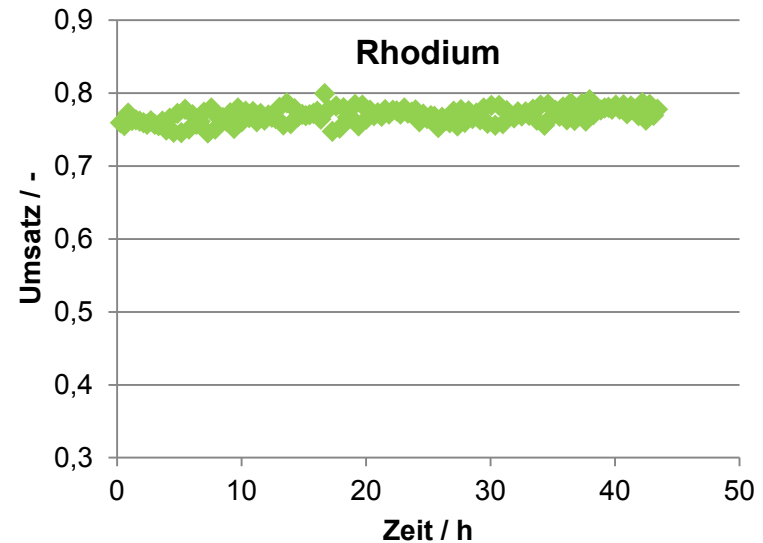
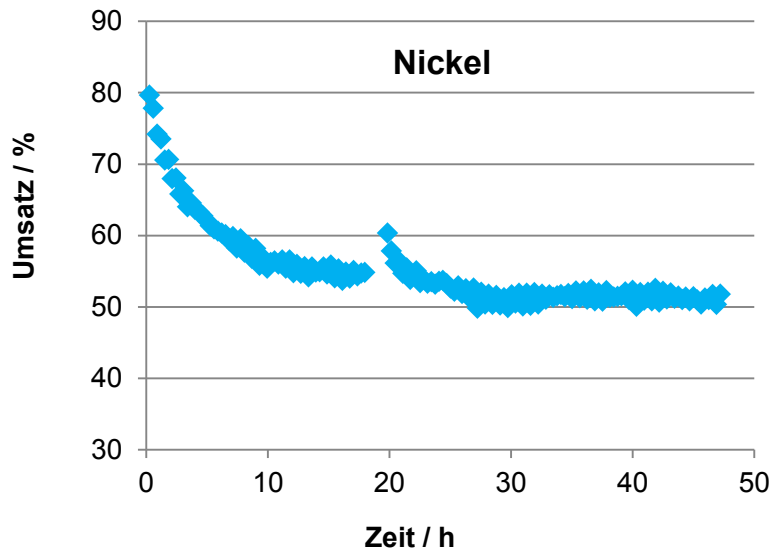
- Nickel kostengünstiger als Rhodium

Rhodium: höhere Umsätze bei gleicher Temperatur, Druck und GHSV:

- Geringere Temperaturen → geringerer Energieverbrauch aufgrund geringerer Methanreformierung
- **Steigerung des Gesamtwirkungsgrades**



## Vergleich Nickel/Rhodium- Transient bei 650 °C



- Nickel: Tendenz zur Verkokung
- Rhodium: keine Desaktivierung ersichtlich
- **Steigerung der Anlagenverfügbarkeit**



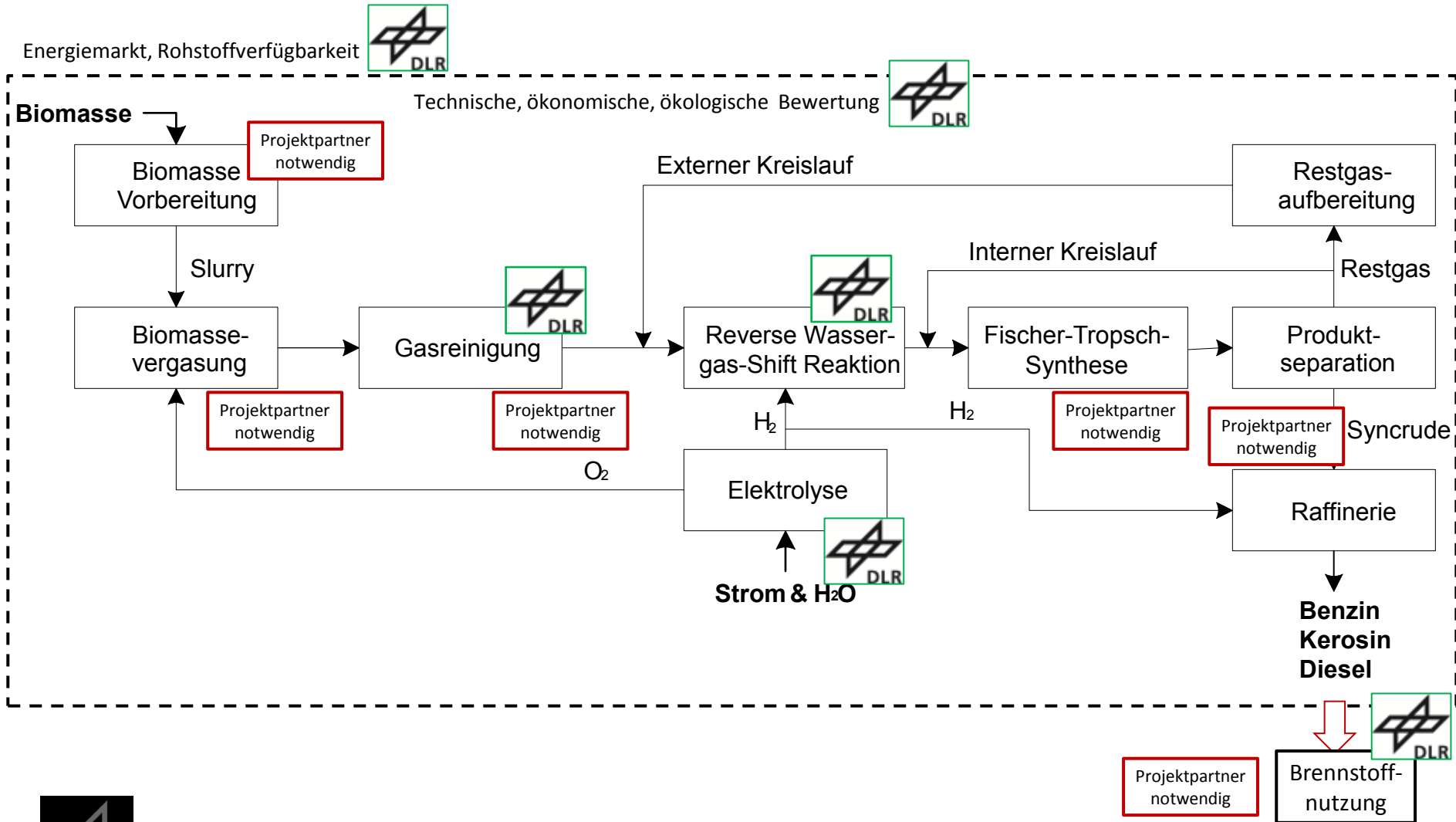
# Zusammenfassung

- Teerreformierung mit parasitärer Methanreformierung führt zu erhöhtem Energiebedarf
- Temperaturabsenkung von 900 °C auf 600 °C im Teerreformer steigert den elektrischen Systemwirkungsgrad um 4,3 Prozentpunkte (58,6 % ➔ 62,9 %)
- Trotz Verkokung des Nickelkatalysators ist eine stabile stationäre Naphthalinreformierung zwischen 650 °C und 700 °C möglich
- Ein hyperbolischer Geschwindigkeitsansatz ist in diesem stationären Bereich anwendbar, kinetische Parameter liegen für Nickel vor
- Eine erste Abschätzung zur Reformerauslegung ist erfolgt
- Rhodium zeigt gegenüber Nickel erhöhte Umsätze sowie keine Desaktivierung des Katalysators im betrachteten Zeitraum (Kosten-Nutzen-Bewertung nach Einsatzfall)





# Ausblick: Biomasse zu Kraftstoffen (PBtL)

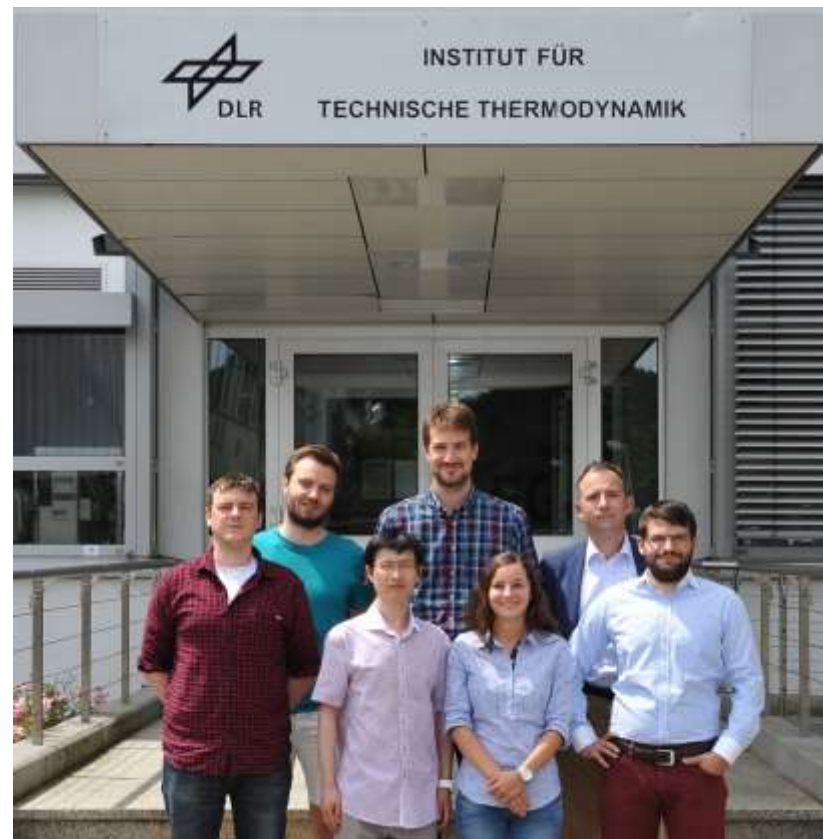


**Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit**

**Dr. Ralph-Uwe Dietrich  
Institut für Technische  
Thermodynamik**

[Ralph-Uwe.Dietrich@dlr.de](mailto:Ralph-Uwe.Dietrich@dlr.de)

[www.dlr.de\TT](http://www.dlr.de\TT)



Wissen für Morgen

